

## 粘土のミクロな凝集状態による銅ナノ粒子の粒径・分散性の制御

<sup>1</sup>中央大学理工, <sup>2</sup>中央大院理工,  
○宮川雅矢<sup>1</sup>, 渋澤朱音<sup>2</sup>, 西尾謙吾<sup>1</sup>, 田中秀樹<sup>1</sup>

### Diameter and dispersibility controls of Cu nanoparticles by microscopic aggregation of clay

○Masaya Miyagawa<sup>1</sup>, Akane Shibusawa<sup>2</sup>, Kengo Nishio<sup>1</sup>, Hideki Tanaka

<sup>1</sup> Faculty of Sci. and Eng., Chuo University, Japan

<sup>2</sup> Graduate school of Sci. and Eng., Chuo University, Japan

**【Abstract】** Cu nanoparticles (NPs) have recently attracted much attention due to their optical, catalytic and electric properties. Their syntheses, however, have required hazardous reducing agents and multistep procedures. It has also not been achieved yet to control the diameter and the dispersibility. Here, we report a environmentally-friendly synthesis of the diameter- and dispersibility-controlled Cu NPs on saponite, a layered clay mineral by photoreduction method. The diameter could be controlled simply by  $[Cu^{2+}]$ . In contrast, the dispersibility could be controlled by the size of saponite aggregates without changing the diameter of the Cu NPs: The whole solution was dispersed stably at low  $[Cu^{2+}]$ , while it was flocculated at high  $[Cu^{2+}]$ . Using this flocculates, a Cu NP film was also prepared, where Cu NPs were not aggregated. Therefore, the present study revealed that the combination of the photoreduction and clays was a novel synthetic method to control the diameter and the dispersibility of the Cu NPs.

**【序】** Cu ナノ粒子 (NP) は Au, Ag のような表面プラズモン共鳴 (SPR) を示し, かつ安価であるため, 表面増強ラマン効果や金属増強発光といった増強分光の他に, 太陽電池や触媒, 導電性インクへの応用など, 幅広く注目を集めている. その合成には化学還元法が用いられてきたが過激な還元剤が必要で, Cu NP は酸化されやすいという問題もあった. これに対して光還元法は, たとえば低級アルコールを犠牲剤とする温和な NP 合成法である[1]. しかし, どちらの手法でも, NP の粒径制御と安定な分散には保護剤が必要で, これが NP の触媒活性を大きく低下させることが最近わかってきた[2]. そこで, 保護剤を使わずに吸着媒上に NP を合成する試みがおこなわれてきたが, 保護剤なしでは NP の粒径制御は困難であるという問題があった.

我々は, 金属イオンを還元後に吸着させる従来の方法[3]では還元時の核成長の制御が困難であるため, 吸着媒上での還元が重要であると考えた. そこで, 金属イオンをよく吸着する層状粘土鉱物に着目した. その一種であるサポナイト (Sapo) では二次元方向に広がったアルミノシリケート骨格が積層しており, これを水中に分散させると層が一枚一枚ばらばらに剥離して, 厚さ 1 nm の超薄層 (ナノシート) のコロイドが得られる. このナノシートは負に帯電しているため, 金属イオンをよく吸着する. すなわち,  $Cu^{2+}$  を Sapo ナノシート上で光還元させれば, 異なるナノシート上に存在する Cu シードは衝突しづらいため成長を抑えられ,  $[Cu^{2+}]$  による Cu NP の粒径制御を期待できる. また, Cu NP は Sapo 上に担持されているため, 得られる複合体 (Cu-Sapo) の分散性は Sapo ナノシートの分散状態で制御できる可能性がある. そこで本研究では, Sapo への  $Cu^{2+}$  の吸着を利用して, 光還元法で得られる Cu NP の粒径と分散性を制御することを目的とした.

**【実験】** Sapo を Milli-Q 水に分散させ、酢酸銅水溶液とエタノールを滴下した。この溶液に紫外光を照射して Cu-Sapo を得た。以下、 $x \text{ mmol L}^{-1}$  の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $y \text{ g L}^{-1}$  の Sapo を用いて合成した Cu-Sapo 溶液を  $\{x:y\}$  と表記する。Cu NP の表面プラズモン共鳴 (SPR) は紫外可視分光法 (UV-vis), 酸化状態は X 線回折法 (XRD), 粒径は走査型透過電子顕微鏡 (STEM), Sapo の凝集状態は動的分散法 (DLS) で測定した。また、二相分離した溶液については下層をろ過し、得られたペーストを 2 枚のガラス板で挟み、乾燥させて Cu-Sapo フィルムを得た。

**【結果・考察】**  $\{0.5:0.5\}$  の試料に紫外光を照射すると、Cu NP の SPR に特徴的な赤褐色の溶液が得られ、UV-vis 消光スペクトルでは 560 nm に球状の Cu NP に由来する SPR バンドが現れた。STEM 観察より、粒径は 13 nm であることがわかった。Cu-Sapo の

XRD パターンでは、 $43.3^\circ$  と  $50.4^\circ$  に  $\text{Cu}^0$  の (111), (200) 面に由来するピークが現れ、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  に由来するピークは見られなかった (図 1)。このことから、光照射によって酸化物を含まない純粋な Cu NP のみが得られたことがわかった。一方で Sapo については、最も強い (001) 面のピークが  $2\theta = 6.4^\circ$  に見られたが、他のピークは全く見られなかった。すなわち、光照射によって得られる

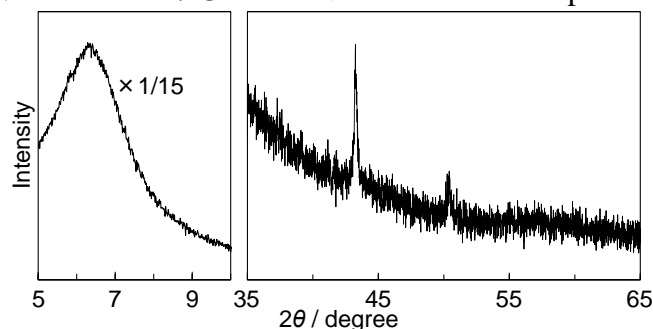


Figure 1. An XRD pattern of Cu-Sapo.

Cu-Sapo では Sapo ナノシートはミクロに凝集していることが示唆された。DLS 測定より、Sapo の粒径 (33 nm) よりも 10 倍以上大きい 560 nm の粒子が主として存在していたため、Sapo はミクロに凝集していることがわかった。

$\{0.5:0.5\}$  よりも  $[\text{Cu}^{2+}]$  を低くした  $\{0.2:0.5\}$ ,  $\{0.1:0.5\}$  では、Cu NP の粒径はそれぞれ 8, 6 nm であった。すなわち、 $[\text{Cu}^{2+}]$  で Cu NP の粒径はコントロールできることがわかった。これは、ミクロに凝集した Sapo 上で  $\text{Cu}^{2+}$  を光還元したことで、Cu シードの成長が抑えられたためと考えられる。また、 $\{1:1\}$ ,  $\{2:2\}$  のとき、Cu NP の粒径はいずれも 13 nm と、 $\{0.5:0.5\}$  の場合と同じであった。このとき、試料を 24 h 静置しても  $\{0.5:0.5\}$ ,  $\{1:1\}$  では溶液は均一に分散していたが、 $\{2:2\}$  では無色透明な上層と赤褐色にけん濁した下層に分離した。このとき、 $\{2:2\}$  の Sapo 凝集体のサイズは  $> 10 \mu\text{m}$  で、 $\{0.5:0.5\}$  の数十倍であったため、Sapo 凝集体のサイズによって Cu NP は粒径を変えずにその分散性を制御できることがわかった。さまざまな濃度比の Cu-Sapo について分散性を調べた結果、系の分散状態はおおむね  $[\text{Cu}^{2+}]$  で決まり、 $[\text{Cu}^{2+}]$  が高いと二相に分離することがわかった (図 2)。これは、凝集体は Cu NP が Sapo ナノシートを接着することで形成され、高い  $[\text{Cu}^{2+}]$  では大きな凝集体となるためと考えられる。

二相に分離した Cu-Sapo 凝集体をろ過すると、粘性が高い Cu NP ペーストを得られた。これをガラス板に挟んで乾燥させたところ、赤褐色のフィルムが得られた。フィルムの透過スペクトルでは、乾燥前と同じ 560 nm に Cu NP の SPR バンドが見られたため、Sapo ナノシートによって Cu NP が隔離されて凝集していないことが示唆された。実際、STEM 観察でも Cu NP は凝集せずに分布しており、その粒径もろ過前と変わらなかった。すなわち、Sapo のミクロな凝集を利用すると、Cu NP の粒径、分散性を制御でき、NP を凝集させずにフィルム化できることがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] R. Jin *et al.* *Science* **294**, 1901 (2001).
- [2] C. Kim *et al.* *ACS Catal.* **7**, 2294 (2017).
- [3] I. Shown *et al.* *Nano. Lett.* **14**, 6097 (2014).



Figure 2. Dispersibility of Cu-Sapo.